

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 102 32 663 C 1

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 07 F 7/12  
C 07 F 7/08  
C 07 F 7/10  
C 07 F 7/18

②① Aktenzeichen: 102 32 663.0-44  
②② Anmeldetag: 18. 7. 2002  
④③ Offenlegungstag: –  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 16. 10. 2003

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Franke, E., Dr., 81737 München

⑦② Erfinder:  
Kornek, Thomas, Dr.Dipl.-Chem., 84489  
Burghausen, DE; Bauer, Andreas, Dr. Dipl.-Chem.,  
81371 München, DE; Senden, Diana, 84489  
Burghausen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE	100 53 037 C1
US	46 58 050 A
EP	11 56 052 A2

⑤④ Kontinuierliche Herstellung von Organosilanen

⑤⑦ Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Silan  
der allgemeinen Formel I  
 $R^6R^5CH-R^4CH-SiR^1R^2F^3$ ,  
bei dem Silan der allgemeinen Formel II  
 $HSiR^1R^2R^3$   
mit Alken der allgemeinen Formel III  
 $R^6R^5CH=CHR^4$   
in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen  
Formel IV als Katalysator  
 $[(Dien)IrCl]_2$   
und freiem Dien als Cokatalysator kontinuierlich umge-  
setzt wird, wobei die Reaktionstemperatur 30-200°C und  
der Reaktionsdruck 0,11-50,0 Mpa betragen und wobei  $R^1$ ,  
 $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , R und Dien die Bedeutungen aus An-  
spruch 1 aufweisen.

DE 102 32 663 C 1

BEST AVAILABLE COPY

DE 102 32 663 C 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Organosilanen über Hydrosilylierung in Gegenwart einer Iridiumverbindung als Katalysator und freiem Dien als Cokatalysator.

[0002] Substituierte Alkylsilane sind von enormem wirtschaftlichen Interesse für eine Vielzahl von Bereichen. Sie werden eingesetzt z. B. als Haftvermittler oder als Vernetzer.

[0003] Die Platin- bzw. Rhodium-katalysierte Hydrosilylierung von ungesättigten Verbindungen ist bereits vielfach untersucht worden. Die Produktausbeuten sind oft mit 20 bis 45% sehr niedrig, was auf erhebliche Nebenreaktionen zurückzuführen ist.

[0004] Iridium-Katalysatoren mit Dienliganden werden gemäss US-A-4658050 bei der Hydrosilylierung von Allylverbindungen mit Alkoxy-substituierten Silanen verwendet. JP-A-07126271 beschreibt die Hydrosilylierung von Allylhalogeniden mit Chlorodimethylsilan in Anwesenheit von Iridium-Katalysatoren mit Dienliganden. Nachteile dieser Verfahren sind entweder mäßige Ausbeuten, eine unwirtschaftlich hohe Katalysator-Konzentration und/oder eine sehr kurze Lebensdauer des Katalysators. In EP-A-1156052 und DE-C-100 53 037 wird zwar der Zusatz von zusätzlichen Dienliganden zur Verlängerung der Katalysator-Lebensdauer beschrieben, doch handelt es sich in allen genannten Fällen um diskontinuierliche Prozesse, die sowohl wirtschaftlich als auch aufgrund des stark exothermen Charakters von Hydrosilylierungsreaktionen verfahrens- und sicherheitstechnisch (Gefahr des "Einschlafens" der Reaktion und späterem "Wiederanspringens" unter plötzlicher extrem hoher Wärme- und Druckentwicklung) sehr ungünstige Voraussetzungen beinhalten.

[0005] Die Aufgabe war es daher, ein Verfahren zu entwickeln, welches neben hohen Produktausbeuten und -reinheiten insbesondere den Aspekten der ökonomischen und vor allem verfahrens- und sicherheitstechnischen Belangen Rechnung trägt. Diese Aufgabe konnte durch die vorliegende Erfindung gelöst werden.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Silan der allgemeinen Formel I



bei dem Silan der allgemeinen Formel II



mit Alken der allgemeinen Formel III



in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen Formel IV als Katalysator



und freiem Dien als Cokatalysator kontinuierlich umgesetzt wird, wobei

$R^1, R^2, R^3$  einen einwertigen Si-C gebundenen, gegebenenfalls halogensubstituierten  $C_1$ - $C_{18}$ -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, oder  $C_1$ - $C_{19}$ -Alkoxyrest,

$R^4, R^5, R^6$  ein Wasserstoffatom, einen einwertigen gegebenenfalls mit F, Cl, OR,  $NR_2$ , CN oder NCO substituierten  $C_1$ - $C_{18}$ -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, Fluor- oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxyrest, wobei jeweils 2 Reste von  $R^4, R^5, R^6$  gemeinsam

mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen cyclischen Rest bilden können,

R ein Wasserstoffatom, einen einwertigen  $C_1$ - $C_{18}$ -Kohlenwasserstoffrest und

5 Dien eine gegebenenfalls mit F, Cl, OR,  $NR_2$ , CN oder NCO substituierte  $C_4$ - $C_{50}$ -Kohlenwasserstoffverbindung, die mindestens zwei ethylenische C=C Doppelbindungen aufweist, bedeuten,

wobei die Reaktionstemperatur 30–200°C und der Reaktionsdruck 0,11–50,0 Mpa betragen.

[0007] Das kontinuierliche Verfahren liefert das Silan der allgemeinen Formel I in hohen Ausbeuten und hervorragender Reinheit.

[0008] Bei dem Verfahren werden die Zielprodukte der allgemeinen Formel I beim Einsatz von sehr geringen Katalysatormengen in Ausbeuten von mindestens 95% bis zu 98% erhalten. Je nach Anwendungsgebiet kann deshalb auf eine destillative Aufarbeitung verzichtet werden.

[0009] Das Verfahren ist leicht zu kontrollieren und sicher durchzuführen.

[0010] Als technische Ausführungen zur Durchführung des Verfahrens eignen sich alle üblichen Reaktoren zur kontinuierlichen Reaktionsführung, also z. B. Rohr- und Schleifen-Reaktoren sowie kontinuierlich betriebene Rühr-Reaktoren.

[0011] Bei der Reihenfolge der Dosierung der Reaktionskomponenten sind alle denkbaren Kombinationen möglich, insbesondere können die Komponenten teilweise vorge-mischt in den Reaktor eingebracht werden. Vorzugsweise liegt der Katalysator nicht in einer Umgebung von Überschuß an Silan der allgemeinen Formel II gegenüber dem Alken der allgemeinen Formel III vor, da dieser sonst Deaktivierung zeigen kann.

[0012]  $C_1$ - $C_{18}$ -Kohlenwasserstoffreste  $R^1, R^2, R^3$  bedeuten vorzugsweise Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste. Vorzugsweise weisen  $R^1, R^2, R^3$  höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise sind  $R^1, R^2, R^3$  geradkettige oder verzweigte  $C_1$ - $C_6$ -Alkylreste oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxyreste. Bevorzugte Halogensubstituenten sind Fluor und Chlor. Besonders bevorzugt als  $R^1, R^2, R^3$  sind die Reste Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Phenyl und Vinyl.

[0013] Kohlenwasserstoffreste  $R^4, R^5, R^6$  bedeuten vorzugsweise Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste. Vorzugsweise ist höchstens einer von  $R^4, R^5, R^6$  ein Alkoxyrest. Vorzugsweise weisen  $R^5, R^6$  höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise weisen  $R^5, R^6$  höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise sind  $R^5, R^6$  geradkettige oder verzweigte  $C_1$ - $C_6$ -Alkylreste oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxyreste. Besonders bevorzugt als  $R^5, R^6$  sind die Reste Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Chlor und Phenyl.

[0014] Vorzugsweise weist Kohlenwasserstoffrest  $R^4$  höchstens 6, insbesondere höchstens 2 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugt als  $R^4$  sind die Reste Wasserstoff, Methyl, Ethyl.

[0015] Vorzugsweise weist Kohlenwasserstoffrest R höchstens 6, insbesondere höchstens 2 Kohlenstoffatome auf.

[0016] Die als Dien eingesetzten Kohlenwasserstoffverbindungen können neben den die ethylenischen C=C Doppelbindungen aufweisenden Moleküleinheiten noch Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aryleinheiten aufweisen. Vorzugsweise weisen die Diene 6 bis 12 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Diene. Bevorzugte Beispiele für Diene sind Butadien, 1,3-Hexadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, Isopren, 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Cyclooctadien, 1,4-Cyclooctadien, 1,5-Cyclooctadien und Norbornadien.

## Beispiel 1

[0017] Das Dien im Katalysator der allgemeinen Formel IV und das freie als Cokatalysator dienende Dien können gleich oder unterschiedlich sein. Vorzugsweise sind beide Diene gleich.

[0018] In einem besonders bevorzugten Fall wird als Katalysator der allgemeinen Formel IV  $[(\text{Cycloocta-1c,5c-dien})\text{IrCl}]_2$  und als Cokatalysator 1,5-Cyclooctadien verwendet.

[0019] Das Alken der allgemeinen Formel III wird bevorzugt im Überschuß von 0,01 bis 100 Mol-% II, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Silankomponente der allgemeinen Formel II eingesetzt. Die Iridium-Verbindung der allgemeinen Formel IV liegt vorzugsweise in einer Konzentration von  $1 \times 10^{-6}$  bis  $1 \times 10^{-1}$  mol-%, insbesondere  $1 \times 10^{-4}$  bis  $1 \times 10^{-2}$  mol-%, bezogen auf die Silankomponente der allgemeinen Formel II vor. Dien wird vorzugsweise in einer Konzentration von  $1 \times 10^{-6}$  bis 1 mol-%, insbesondere  $1 \times 10^{-3}$  bis  $1 \times 10^{-1}$  mol-%, bezogen auf die Silankomponente der allgemeinen Formel II als Cokatalysator zugesetzt.

[0020] Das Verfahren kann in Anwesenheit oder in Abwesenheit von aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Falls aprotische Lösungsmittel verwendet werden, sind Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120°C bei 0,1 MPa bevorzugt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Diisopropylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemische, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petroether, Benzol, Toluol, Xylole; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Diisopropylketon, Methylisobutylketon (MIBK); Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Propylpropionat, Ethylbutyrat, Ethylisobutyrat; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

[0021] Als aprotisches Lösungsmittel kann im Verfahren auch das Zielprodukt der allgemeinen Formel I eingesetzt werden. Diese Verfahrensvariante ist bevorzugt.

[0022] Vorzugsweise wird das Verfahren bei einer Reaktionstemperatur von 60–100°C, besonders bevorzugt bei 75–85°C durchgeführt. Der Reaktionsdruck beträgt bevorzugt 0,2–1,5 MPa, besonders bevorzugt 0,4–0,5 MPa.

[0023] Beispielsweise werden die Reaktionskomponenten der allgemeinen Formel II einerseits und die Reaktionskomponenten der allgemeinen Formel III zusammen mit Iridium-Katalysator der allgemeinen Formel IV und gegebenenfalls im Gemisch mit dem Dien andererseits kontinuierlich in einen Schleifenreaktor zudosiert. In einer anderen Variante wird zum Einfahren des Reaktors das Zielprodukt der allgemeinen Formel I oder ein zuvor genanntes Lösungsmittel zusammen mit Katalysator der allgemeinen Formel IV und gegebenenfalls Dien vorgelegt und eine Mischung aus Komponenten III und gegebenenfalls Dien einerseits sowie die Komponente der Formel II andererseits kontinuierlich zudosiert. Die gemittelten Verweilzeiten der Reaktorinhalte liegen vorzugsweise bei 5 bis 60 Minuten, insbesondere bei 10 bis 40 Minuten, besonders bevorzugt 25 bis 30 Minuten.

[0024] Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

[0025] In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

[0026] In einen auf 80°C temperierten und unter 0,4 MPa Druck stehenden Schleifenreaktor mit einem Reaktorvolumen von 1,4 l werden über jeweils eine Dosierpumpe Dimethylchlorsilan einerseits und eine Mischung von  $2,7 \times 10^{-3}$  mol-% Di- $\mu$ -chloro-bis-[(cycloocta-1c,5c-dien)-iridium(I)] und  $7 \times 10^{-1}$  mol-% 1,5-Cyclooctadien in Allylchlorid andererseits im molaren Verhältnis 1 : 1,05 Silan : Allylchlorid-Mischung mit einer Geschwindigkeit von 2,8 l/h (bezogen auf das Gesamt-Volumen der dosierten Komponenten) zudosiert. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von > 99% bezogen auf das Silan erhalten.

## Beispiel 2

[0027] Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß der Reaktor bei 50°C und einem Druck von 0,2 MPa betrieben und die Reaktanden in einer Menge von 2,1 l/h (bezogen auf das Gesamt-Volumen der dosierten Komponenten) zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von > 99% bezogen auf das Silan erhalten.

## Beispiel 3

[0028] Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß der Reaktor bei 100°C und einem Druck von 1,0 MPa betrieben und die Reaktanden in einer Menge von 5,6 l/h (bezogen auf das Gesamt-Volumen der dosierten Komponenten) zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von > 99% bezogen auf das Silan erhalten.

## Beispiel 4

[0029] Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß der Reaktor bei 130°C und einem Druck von 1,0 MPa betrieben und die Reaktanden in einer Menge von 5,6 l/h (bezogen auf das Gesamt-Volumen der dosierten Komponenten) zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von > 99% bezogen auf das Silan erhalten.

## Beispiel 5

[0030] Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß die Reaktanden im molaren Verhältnis 1 : 1 Silan : Allylchlorid-Mischung zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von > 99% bezogen auf das Silan erhalten.



## Beispiel 6

[0031] Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß die Reaktanden im molaren Verhältnis 1 : 1,3 Silan : Allylchlorid-Mischung zudosiert wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von > 99% bezogen auf das Silan erhalten.

## Beispiel 7

[0032] Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß  $1 \times 10^{-4}$  mol-% Di- $\mu$ -chloro-bis-[(cycloocta-1c,5c-dien)-iridium(I)] und  $1 \times 10^{-3}$  mol-% 1,5-Cyclooctadien eingesetzt wurden. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von > 99% bezogen auf das Silan erhalten.

## Beispiel 8

[0033] Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß Toluol als Lösungsmittel vor Dosierbeginn in den Reaktor vorgelegt wurde. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von > 99% bezogen auf das Silan erhalten.

## Beispiel 9

[0034] Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle des Schleifenreaktors ein Rohrreaktor eingesetzt wurde. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von > 99% bezogen auf das Silan erhalten.

## Beispiel 10

[0035] Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle eines frisch zubereiteten Katalysator-/Cokatalysator-Gemischs der bei der Abtrennung des Produkts erhaltene hochsiedende Rückstand eingesetzt wurde. Nach destillativer Aufarbeitung der Roh-Mischung mittels Dünnschichtverdampfer zur Abtrennung des Katalysators sowie des Allylchlorid-Überschusses wurde Chloro(3-chlorpropyl)dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95% in einer Reinheit von > 99% bezogen auf das Silan erhalten.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Silan der allgemeinen Formel I



bei dem Silan der allgemeinen Formel II



mit Alken der allgemeinen Formel III



in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen Formel IV als Katalysator



und freiem Dien als Cokatalysator kontinuierlich umgesetzt wird, wobei

$R^1, R^2, R^3$  einen einwertigen Si-C gebundenen, gegebenenfalls halogensubstituierten  $C_1-C_{18}$ -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, oder  $C_1-C_{18}$ -Alkoxyrest,

$R^4, R^5, R^6$  ein Wasserstoffatom, einen einwertigen gegebenenfalls mit F, Cl, OR,  $NR_2$ , CN oder NCO substituierten  $C_1-C_{18}$ -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, Fluor- oder  $C_1-C_{18}$ -Alkoxyrest, wobei jeweils 2 Reste von  $R^4, R^5, R^6$  gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen cyclischen Rest bilden können,

R ein Wasserstoffatom, einen einwertigen  $C_1-C_{18}$ -Kohlenwasserstoffrest und

Dien eine gegebenenfalls mit F, Cl, OR,  $NR_2$ , CN oder NCO substituierte  $C_4-C_{50}$ -Kohlenwasserstoffverbindung, die mindestens zwei ethylenische C=C Doppelbindungen aufweist, bedeuten,

wobei die Reaktionstemperatur 30–200°C und der Reaktionsdruck 0,11–50,0 Mpa betragen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem  $R^1, R^2$  und  $R^3$   $C_1-C_6$ -Alkylreste oder  $C_1-C_6$ -Alkoxyreste sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem  $R^5, R^6$   $C_1-C_6$ -Alkylreste oder  $C_1-C_6$ -Alkoxyreste.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem  $R^4$  ausgewählt wird aus den Resten Wasserstoff, Methyl, Ethyl.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem Dien in einer Konzentration von  $1 \times 10^{-6}$  bis 1 mol-%, bezogen auf die Silankomponente der allgemeinen Formel II als Cokatalysator zugesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die Reaktionstemperatur 60–100°C beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, bei dem als Katalysator der allgemeinen Formel IV [(Cycloocta-1c,5c-dien)IrCl]<sub>2</sub> eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, bei dem als Cokatalysator 1,5-Cyclooctadien eingesetzt wird.